



特 許 願

昭和49年2月24日

2000

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称

シリカーチタニア複合微粉の製造法

2. 発明者

住 所 東京都狛江市猪方9-2-2

氏 名 井 上 真 (ほか3名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 (596) 三菱化成工業株式会社
代表取締役 飯島 秀雄
(電話)

4. 代理人

住 所 東京都港区赤坂二丁目12番14号岡本ビル
電話 3024 (505) 1496 番

氏 名 (7305) 弁理士 中 谷 守 也

5. 添附書類の目録

(1) 明細書 1通 (2) 図面 1通
(3) 委任状 1通
(4) 願書副本

明 細 書

1. 発明の名称

シリカーチタニア複合微粉の製造法

2. 特許請求の範囲

酸化物換算重量比で $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = (40 \sim 80) : (60 \sim 20)$ の組成比のハロゲン化けい素及びハロゲン化チタン混合蒸気を、該ハロゲン化物混合蒸気1モルに対し1.2モル以上の酸素を含有する酸化性ガスと900℃以上の反応帯において反応させることを特徴とするシリカーチタニア複合微粉の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シリカーチタニア複合微粉、特に透明樹脂フィルム滑り性改良用充填剤などとしてすぐれた性質を有するシリカーチタニア複合微粉の製造法に関する。

従来、2種以上の金属又はメタロイドのハロゲン化物を高温酸化分解により複合酸化物微粉を製造することは知られている。たとえば特公昭81-8772号公報においては、微粉状塩

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-115190

④3公開日 昭50.(1975) 9. 9

②特願昭 49-20600

②2出願日 昭49.(1974) 8. 22

審査請求 未請求 (全8頁)

庁内整理番号

7142 47
7351 41 7142 47
7351 41
7351 41

②2日本分類

15 F0
15 F13
15 F26
24(1)B7
24(1)B5

⑤1 Int. Cl²

C01B 13/14
C01B 33/18
C01G 23/04//
C09C 1/36
C09C 1/30
C08K 3/34

化物を可燃性ガス中に懸濁させ、可燃性ガスの補助焰と接触させて、塩化物を気化及び点火することにより $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系複合酸化物顔料を製造することが提案されている。さらに、米国特許第2333948号明細書においては、金属又はメタロイド (Cr, Si, Al, Zr, Zn, Be, B, Cd, Co, Mo, Ni, V, Ti など) のハロゲン化物の高温酸化分解により単独酸化物又は複合酸化物微粉を製造することが提案されている。

しかし、これらの従来技術は、 TiO_2 などの白色顔料としての特性向上又は有色顔料の開発を目的としたものであり、複合酸化物顔料の構造の解析や特定構造を有する顔料を得るための反応制御などについてはあまり検討されていない。

一般に、樹脂フィルムなどの滑り性の改良は経費性及び摩擦係数のコントロールの容易性などから、不活性粒子を充填剤として添加する方法がもつとも普通に用いられている。この際に添加する粒子は樹脂物性に対し不活性であり

(すなわち着色、軟化点の低下、熱安定性の低下などの原因とならない)、かつ樹脂の透明性を損わないという、きわめてきびしい条件を満足する必要がある。

樹脂フィルム^のの透明性を支配する因子には、樹脂と添加粒子との屈折率の差、樹脂と粒子のなじみ性に起因するボイドなどがある。また、フィルムの滑り性の改良のためには、粒子径は0.1 μ以上である必要がある。そして、本発明者らの研究によれば、凝集粒子はフィルムの延伸時に凝集粒子の破壊が起り、ボイドが発生し、フィルムの透明性が著しく低下し、好ましくない。また、一次粒径の小さい粒子、たとえばシリカエアロゾルなどは、粒子の表面活性が大きいので凝集粒子の径が著しく大きくなり、樹脂中に10 μ以上の粗大粒子を形成し、製膜時の大きな障害となるのみならず、フィルムの物性を低下させる。

かかる理由からして、透明樹脂フィルム用の充填剤は通常の樹脂充填剤に比してきわめてき

本発明における原料ハロゲン化物は、けい素及びチタンの両方とも、主として経済的な理由から塩化物、すなわち SiCl_4 及び TiCl_4 が使用されるが、他のハロゲン化物、たとえば SiCl_3Br 及び TiCl_3Br なども使用可能である。

原料ハロゲン化物は、酸化物換算重量比で $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = (40 \sim 80) : (60 \sim 20)$ の組成比を有するハロゲン化けい素及びハロゲン化チタン混合蒸気として反応に使用される。特に好ましい組成比は $(50 \sim 75) : (50 \sim 25)$ である。組成比 $(20 \sim 80) : (80 \sim 20)$ の領域内においては酸化物複合生成反応が進行するが、 TiO_2 60重量%以上(SiO_2 40重量%以下)では、複合体中に析出する結晶性 TiO_2 粒子は0.1 μ以上に成長しやすく、かかる複合体は樹脂フィルムの透明度を低下させるので好ましくない。また、 TiO_2 20重量%以下(SiO_2 80重量%以上)では、複合体の一次粒径が急激に減少して比表面積が増加し、表面積の増大につれて粒子凝集が著しくなり、樹脂

びしい制限がある。本発明者らは金属ハロゲン化物の気相酸化と生成物の性状・性質などについて広汎な研究を行ない、けい素とチタンの混合ハロゲン化物の気相酸化によつて得られる生成物は、 SiO_2 を主成分とする無定形相に数個又はそれ以上の結晶性 TiO_2 が析出した構造を有する分散性のすぐれた複合酸化物微粉であることを見出した。さらに、その複合体粒子径及び複合体粒子中に析出した TiO_2 の粒径などを樹脂フィルム用充填剤に適当なものに調節するための反応条件などを見出し、本発明を完成したものである。

本発明のシリカ-チタン複合体微粉の製造法は、酸化物換算重量比で、 $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 = (40 \sim 80) : (60 \sim 20)$ の組成比のハロゲン化けい素及びハロゲン化チタン混合蒸気を、該ハロゲン化物混合蒸気1モルに対し1.2モル以上の酸素を含有する酸化性ガスと900℃以上の反応帯において反応させることを特徴とするものである。

用充填剤としての性質が劣化する。

ハロゲン化けい素とハロゲン化チタンとは酸素に対する反応性が著しく異なるので、両ハロゲン化物を別々に反応帯に導入すると反応が不均一となりやすく、均一な複合体が得られない。したがつて、両ハロゲン化物は反応帯導入前に蒸気状で充分に混合しておくのが望ましい。反応に使用されるハロゲン化物混合蒸気には不活性ガスなどが含まれていても差支えがない。

本発明において用いられる酸化性ガスは純酸素又は酸素含有ガスである。酸素含有ガスとしては、たとえば空気、又は酸素と N_2 、 Ar などの不活性ガスとの混合ガスなどが使用できる。反応用の酸素量は、原料ハロゲン化物1モルに対し1.2モル以上、すなわち1.2倍当量以上必要であり、好ましくは1.5倍当量以上使用される。酸素量が1.2倍当量以下では酸化反応がおそくなり、粒子相互間の融着や結晶性 TiO_2 粒子の成長が著しくなり、好ましくない。

本発明の反応帯温度は生成複合体粒子の形状

などに著しい影響を与える。反応帯温度が900℃未満、たとえば850℃程度でもハロゲン化物に対し充分な量の酸素、たとえば2倍当量程度の酸素ガスと反応させると酸化物複合体微粉が得られるが、この場合には複合体微粉中に析出する結晶性 TiO_2 粒子が著しく大きくなり、また複合体微粉が多数の粒子が相互に融着した構造の粗大粒子となり、好ましくない。したがって、本発明においては、反応帯の着火前の予熱温度及び反応中の温度を900℃以上、好ましくは950～1300℃に維持するようにする。かかる反応帯温度の調節はたとえば反応帯加熱温度及び反応体の予熱温度の制御や反応体の不活性ガスによる希釈などによつて行われる。

反応生成物の複合体微粉の粒径は、反応温度、反応体の希釈度及び反応帯留時間などにより変化する。反応帯温度が高くなると一般に生成複合体の粒径は減少する。また、反応体の希釈は一般に粒径を減少する。反応体の反応帯での留

留時間が長くなるほど大きい粒径の複合体が得られるが、粒径が不均一となり好ましくない。また、生成複合体中に析出する結晶性 TiO_2 の粒径は0.1 μ 以下におさえるのが望ましく、そのためには反応条件、たとえば反応体の予熱温度、反応帯温度及び酸素と原料ハロゲン化物のモル比の調節などにより、反応終了に要する時間、すなわち原料ハロゲン化物が酸化物になるまでに要する時間が0.8秒以下になるように制御するのが望ましい。

かくて本発明の製法によるときは、複合体粒子径が0.05～0.6 μ 程度であり、しかも複合体粒子中に析出した結晶性 TiO_2 粒子の平均粒径が0.1 μ 以下で、かつ該 TiO_2 の平均粒径が複合体の平均粒径の $\frac{1}{2}$ 以下であるシリカ-チタニア複合体微粉を得ることができる。

本発明の複合体微粉の粒子はほぼ球状又は球状物が融着した形状を有し、結晶性 TiO_2 粒子は常に複合体粒子の表面に露出している。また、複合体粒子母材を形成する SiO_2 を主成分とする

無定形相は TiO_2 を含有しており、この無定形相中に存在する TiO_2 量は原料ハロゲン化物中に含まれるハロゲン化チタンの量が酸化物重量で20%以上の場合には、原料ハロゲン化物中のチタニウム分の量に関係なく常に一定値を示す。

本発明における特殊形態の複合体粒子の生成機構は審らかではないが、原料ハロゲン化物と酸素の反応により生成する中間酸化物の連鎖が逐次伸長し、やがて液滴状にまで成長する過程で、 TiO_2 を析出しながら次第に凝固して複合体粒子が生成するものと推察される。

実際、本発明においては酸化反応が速やかに進行する反応条件（たとえば高温）を採用すれば、複合体粒子中に析出した TiO_2 粒子の大きさを細かくすることができるが、これは前記のような TiO_2 の析出が急激に生じ、複合体粒子中に TiO_2 の結晶核が多数に析出し、そのために結晶 TiO_2 粒径が細かくなるためと思われる。

本発明の製法によつて得られるシリカ-チタニア複合体微粉は上記した性状を有し、樹脂フ

ィルム用充填剤、特に透明樹脂フィルムの滑り性改良用の充填剤として極めてすぐれている（後記の試験例参照）。また、この複合体微粉は種々の他の用途にも使用できる。たとえば、ジアゾコビーの原紙などの光透過性を必要とする紙の白度向上のための顔料、各種の担体、研磨材としても使用できる。また、この複合体微粉は成形時にすぐれていて焼結体製造用としても有用であり、さらにその焼結体から適当な手段で TiO_2 を溶解除去すれば多孔性の無機フィルター材や人工骨組織体などを得ることも可能である。

本発明の製法を実施するには、たとえば、管式ノズルなどを使用し、原料ハロゲン化物の供給量を調節し、反応帯温度を調節して得られる複合体微粉を、その他方から吸出し、900℃以上の予熱帯に加熱した反応帯に噴出させて連続反応を有利に実施できる。反応帯の加熱は電熱その他の燃料を用いて外熱式加熱で加熱しても

よいし、一酸化炭素、炭化水素ガスなどを使用して内熱式加熱により加熱してもよい。

第1図は、本発明の実施に使用される装置の一例を概略断面図で示したものである。図中、1は外熱式加熱用電気炉、2は反応管（たとえば内径70mm、全長1000mm）、3及び3'は一方が原料ハロゲン化物混合蒸気の導入管、他方が酸素又は酸素含有ガスの導入管であり、4は二重管式ノズルである。なお、ノズルは二重管式以外に、ノズル部への反応生成物の付着を防止する目的で、原料ハロゲン化物混合蒸気と酸化性ガスとの間に、 N_2 、 Ar 、 Cl_2 などの不活性ガス、又は燃料ガスなどをシールドガスとして導入するための導入管を有する三重管式ノズルなど他の形態のノズルに構成することができる。原料ハロゲン化物と酸化性ガス（必要に応じてさらにシールドガス）はそれぞれの導入管から導入され、予熱された後、所定温度に加熱された反応管2中にノズル4から同時に噴出させて反応を行わせる。

粒子が析出した構造を有していた。この生成物は試験例に示すように樹脂フィルム用充填剤としてすぐれた性質を有していた。

実施例2

実施例1と同様の反応器を使用し、二重管式ノズルの内側より酸化物換算で SiO_2 50重量%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ との混合蒸気を毎分19.8ミリモルの速度で、他方、外側より酸素ガスを毎分34.8ミリモルの速度で（酸素は1.80倍当量）、950℃に加熱した反応帯に導入し、80分間連続的に反応させた後、捕集器で塩素より生成物を分離し、104gの生成物を得た（収率98.2%）。

この生成物は、電子顕微鏡観察の結果、90%以上が0.08~0.5 μ の複合酸化物であり、かつ酸化物複合体粒子中に析出した結晶性チタニアの粒径が0.01~0.1 μ であつた。この複合体は試験例に示すように樹脂フィルム用充填剤としてすぐれた特性を示した。

実施例8

次に、実施例、比較例及び試験例をあげて本発明を説明する。

実施例1

第1図に示す二重管式ノズルを備えた内径70mm、全長1000mm（上部予熱部を含む）の反応管を用い、酸化物換算で SiO_2 60重量%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ の混合蒸気を該ノズルの内側より毎分19.6ミリモルの速度で、他方、外側より酸素ガスを毎分36.6ミリモルの速度で（酸素はハロゲン化物に対し1.87倍当量）、1000℃に加熱された反応帯に導入し、60分間連続的に反応させる。反応終了後、捕集器で塩素ガスを分離し、生成物77.1gを得た（収率98.3%）。

生成物の組成分析、X線回折、電子顕微鏡観察などの結果より、生成物の形状は全体の粒子の90%以上が0.1~0.4 μ の範囲の粒径を有し、その粒子はシリカを主成分とする母材球状物（またはほとんどが球状物に近い）中に0.01~0.08 μ 程度のアナターゼ型チタニア

実施例1と同様の反応器を使用し、二重管式ノズルの内側より酸化物換算で SiO_2 70重量%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ との混合蒸気を毎分19.5ミリモルの速度で、他方、外側より酸素ガスを毎分39.0ミリモルの速度で（酸素は2.00倍当量）、1200℃に加熱した反応帯に導入し、30分間連続的に反応を行かせた後、捕集器で塩素を分離し、生成物37.2gを得た（収率97.9%）。

この生成物は電子顕微鏡観察の結果、実施例1のものと類似構造の生成物の他に、0.02~0.08 μ 程度の粒子が数十個連鎖した構造の生成物が少量混在していた。この生成物も試験例に示すように樹脂フィルムの充填剤としてすぐれた特性を示した。

実施例4

実施例1と同様の反応器を使用し、二重管式ノズルの内側より酸化物換算で SiO_2 75重量%に相当する $SiCl_4$ と $TiCl_4$ との混合蒸気を毎分19.8ミリモルの速度で、他方、外側より酸素

を毎分89ミリモルの速度で(酸素は1.97倍当量)、1000℃に加熱した反応帯に導入し、40分間連続的に反応を行かせた後、捕集器で塩素を分離し、生成物50.2gを得た(収率98.8%)。

生成物は電子顕微鏡観察の結果、実施例3のものと類似の生成物であつたが、実施例3のものに比べて0.02~0.08μ程度の粒子の連続した生成物の量が多少多かつた。この生成物も試験例に示すように樹脂フィルム用充填剤としてきわめてすぐれた特性を示した。

実施例5

実施例1と同様の反応器を使用し、二重管式ノズルの内側より酸化物換算でSiO₂80重量%に相当するSiCl₄とTiCl₄との混合蒸気を毎分19.2ミリモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分88ミリモルの速度で(酸素は1.98倍当量)、1150℃に加熱した反応帯に導入し、50分間連続的に反応を行かせた後、捕集器で塩素より分離し、生成物59.5gを得た(収率

この生成物は実施例2のものとほぼ同じような粒子形状及び性質を有していた。

実施例7

実施例1と同じ反応器を使用し、ノズルの内側より1.5重量倍のN₂で希釈した酸化物換算でSiO₂50重量%に相当するSiCl₄とTiCl₄との混合蒸気を毎分9.2ミリモルの速度で、他方、ノズルの外側より酸素を毎分85ミリモルの速度で(酸素は1.94倍当量)、1200℃に加熱した反応帯に導入し、50分間連続的に反応を行かせた後、捕集器で塩素より分離し、生成物80.2gを得た(収率95.6%)。

この生成物は電子顕微鏡観察の結果、生成物の90%以上が0.05~0.22μの複合酸化物で、かつ酸化物複合体粒子中に析出した結晶性チタニアの粒径は0.008~0.05μであつた。この生成物は実施例2の生成物と同様に樹脂フィルム充填剤として良好な特性を示した。

実施例8

実施例1と同様の反応器を使用し、二重管式

97.9%)。

この生成物は電子顕微鏡観察の結果、0.02~0.08μ程度の粒子が連続した構造のものであつた。この生成物は試験例に示すように樹脂フィルム充填剤としてなお相当にすぐれた特性を有していた。

実施例6

二重管式ノズルの代りに三重管式ノズルを採用した以外は実施例1と同じ反応器を使用し、ノズルの内側より酸化物換算でSiO₂50重量%に相当するSiCl₄とTiCl₄との混合蒸気を毎分19.6ミリモルの速度で、他方外側より酸素を毎分88ミリモルの速度で(酸素は1.99倍当量)、さらに酸素と塩化物蒸気の間N₂ガスを毎分19ミリモルの速度で反応帯に導入する。この際のN₂ガスと酸素ガスのノズル吹出線速度は等しくなるようにした。反応帯は1100℃の温度に保ち連続的に120分間反応させた後、捕集器で塩素を分離し、生成物158.2gを得た(収率98.1%)。

ノズルの内側より酸化物換算でSiO₂40重量%に相当するSiCl₄とTiCl₄との混合蒸気を毎分19.5ミリモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分85ミリモルの速度で(酸素は8.80倍当量)、1000℃に加熱した反応帯に導入し、40分間連続的に反応を行かせた後、捕集器で塩素より分離し、生成物54.2gを得た(収率98.4%)。

この生成物は電子顕微鏡観察の結果、生成物の90%以上が0.07~0.67μの粒子径を有する複合酸化物であり、実施例1の生成物に類似していたが、結晶性酸化チタンの粒径は多少大きくなり、0.1μ以上の粒子が含まれていた。この生成物は実施例1~7で得られた生成物に比べて、樹脂フィルム用充填剤としての特性が多少劣るものであつた。

比較例1

実施例1と同様の反応器を使用し、ノズルの内側より酸化物換算でSiO₂80重量%に相当するSiCl₄とTiCl₄との混合蒸気を毎分19.2ミ

リモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分85ミリモルの速度で(酸素は1.82倍当量)、1000℃に加熱された反応帯に導入し、50分間連続反応を行わせた後、捕集器で塩素より分離し、生成物88.2gを得た(収率97.7%)。

この生成物は電子顕微鏡観察の結果、生成物の90%以上が0.07~0.69μの複合酸化物で、かつ酸化物複合体粒子中に析出した結晶性チタニアの粒径は実施例8の生成物に比べてさらに大きくなり、樹脂フィルム用充填剤としての特性はさらに劣った。

比較例2

実施例1と同様の反応器を使用し、二重管式ノズルの内側より酸化物換算でSiO₂50重量%に相当するSiCl₄とTiCl₄との混合蒸気を毎分19.2ミリモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分21.2ミリモルの速度で(酸素は1.10倍当量)、950℃に加熱した反応帯に導入し、80分間連続的に反応を行わせた後、捕集器で塩素より分離し、生成物87.2gを得た(収率

94.1%)。

この生成物は電子顕微鏡観察の結果、0.1~0.7μ程度の酸化物複合体粒子及びこれらの粒子が融着した粗大粒を多数含有していた。また、生成複合体粒子中に析出した結晶性チタニア粒子も大きくなり、0.1μ以上の粒子が多数認められた。この生成物は粗大粒子が多いために樹脂フィルム用充填剤として劣るものであつた。また、樹脂を黄色に着色させる欠点が認められた。

比較例8

実施例1と同様の反応器を使用し、ノズル内側より酸化物換算でSiO₂50重量%に相当するSiCl₄とTiCl₄との混合蒸気を毎分19.2ミリモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分85ミリモルの速度で(酸素は1.82倍当量)、870℃に加熱した反応帯に導入し、80分間連続的に反応を行わせた後、捕集器で塩素より分離し、生成物87.2gを得た(収率94.2%)。

この生成物は電子顕微鏡観察の結果、比較例

2の生成物とほぼ同様のものであり、樹脂を著しく着色し樹脂充填剤として劣るものであつた。

比較例4

実施例1と同様の反応器を使用し、二重管式ノズルの内側より酸化物換算でSiO₂95重量%に相当するSiCl₄とTiCl₄との混合ガスを毎分19.5ミリモルの速度で、他方、外側より酸素を毎分35ミリモルの速度で(酸素は1.79倍当量)、1000℃に加熱された反応帯に導入し、40分間連続的に反応を行わせた後、捕集器で塩素より分離し、生成物46.3gを得た(収率97.5%)。

この生成物は電子顕微鏡観察の結果、0.008~0.02μの粒子及びかかる粒子が数個ないし数百個連鎖した構造を有する粒子からなつていた。この生成物は試験例に示す如く、多数の凝集粗大粒子を含み、樹脂充填剤として著しく劣るものであつた。

試験例

本発明の製法及び本発明の限定条件をはずれ

る製法により得たSiO₂とTiO₂のモル比が種々異なる複合体微粉のそれぞれ1部(重量部、以下同じ)を、エチレングリコール20部と混合し、高速で10分間攪拌し、粒子が均一に分散した種々のスラリーを得る。

別に、ジメチルテレフタレート100部とエチレングリコール75部の混合物に酢酸マンガン0.02部を添加し、加熱してメタノールを留去しながらエステル交換反応を行わせた後、この反応生成物に三塩化アンチモン0.03部と、上記の種々のスラリー(複合体濃度はいずれも5重量%)とを、ジメチルテレフタレートに対して複合体が0.8重量%になるように添加する。かくして得られた混合物を減圧下で加熱して、過剰のエチレングリコールを留去しながら重合反応を行わせ、生成物を冷水中に注入して種々の複合体微粉充填重合体組成物を得る。

この重合体組成物を顕微鏡用カバーガラス間で加熱溶融した後冷却し、透明なサンプルをつくり、顕微鏡観察し、10μ以上の粗大粒子数

を計算した。顕微鏡視野数約1500の観察結果より、 1 cm^2 当りの粗大粒子数を算出した結果を第2図の曲線Ⅱに示す。 SiO_2 80重量%以下の複合体中には粗大粒子は殆んど含有されていない。

また、上記複合体組成物と、粒子添加を行わずに重合させて得られたジメチルテレフタレート樹脂とをブレンドし、Tダイ法で製膜する。得られた $12\text{ }\mu$ 厚さの二軸延伸フィルムの静止摩擦係数が、透明フィルム用充填剤としてすぐれた性質を有するカオリンを充填したフィルム（ベース値約8.0）の静止摩擦係数と同一の摩擦係数を示す複合体微粉充填フィルムのヘーズ値を測定したところ第2図の曲線Ⅰに示すとおりであつた。本発明の複合体微粉充填フィルムのヘーズ値は市販充填剤の場合に比してきわめて低く、本発明において得られる複合体微粉は透明フィルム用の滑り性改良充填剤としてきわめてすぐれたものであることがわかる。

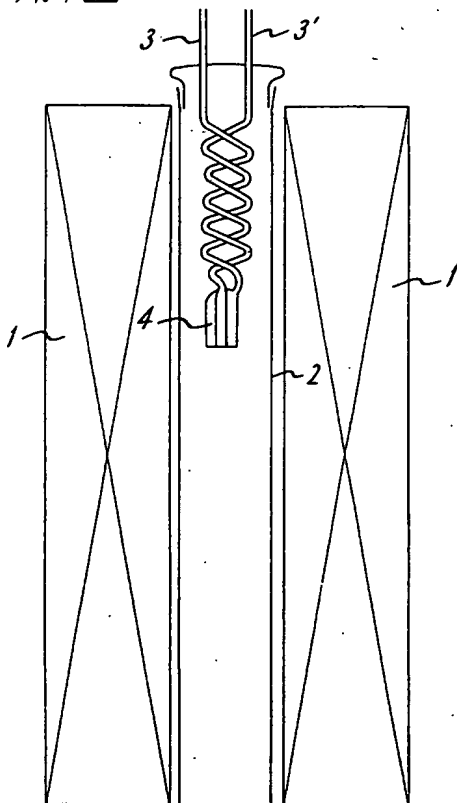
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するのに使用する装置の一例を概略断面図で示したものであり、図中、1は加熱用電気炉、2は反応管を示す。また、3及び3'は一方が原料ハロゲン化物混合蒸気の導入管、他方が酸素又は酸素含有ガスの導入管を示し、4は二重管式ノズルを示す。

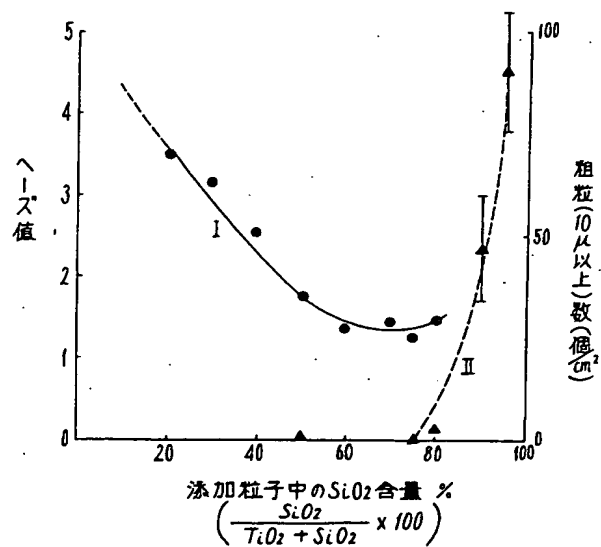
第2図は実施例などで得られた $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 複合体微粉充填樹脂組成物の試験結果を示したものである。曲線Ⅰはカオリン充填フィルムと同一摩擦係数を示す複合体微粉充填フィルムのヘーズ値を示し、また曲線Ⅱは複合体微粉充填樹脂組成物に含まれる $10\text{ }\mu$ 以上の粗大粒子数を示したものである。

特許出願人 三菱化成工業株式会社
代理人 弁理士 中谷 守也

第1図



第2図



手 続 補 正 書

昭和49年 4 月 / 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

4. 前記以外の発明者

住所 ^{マチダ スガワ} 東京都町田市小川ノ一ノ2-3氏名 ^{ウエノ ヨウイチロウ} 上 野 陽 一 郎住所 ^{カワサキ タカシ スエナガ} 神奈川県川崎市高津区末長220氏名 ^{タマカワ ヒトシ} 熊 川 仁住所 ^{セダガヤ コマヤ} 東京都世田谷区駒沢5の3の7氏名 ^{カネ コ フギ オ} 金 古 次 雄

1. 事件の表示

昭和49年特許願第20600号

2. 発明 の名称

シリカーチタニア複合体微粉の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(596) 三菱化成工業株式会社

代表取締役 篠 島 秀 雄

4. 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂二丁目12番14号 岡本ビル

電話 03 (585) 1496

氏 名 (7305) 弁理士 中 谷 守 也

5. 補正命令の日付 (自発補正)

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

(1) 願書の発明の名称

8. 補正の内容

(1) 願書を別紙添付のとおりに補正する。

特 許 願

昭和49年 2 月 22 日

2000 印

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

^{フクボクタイヒフン}
シリカーチタニア複合体微粉の製造法

2. 発 明 者

住所 ^{コメ イノガタ} 東京都狛江市新方922氏 名 ^{イノウエ シン} 井 上 真 (ほか3名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 (596) 三菱化成工業株式会社
(印) 代表取締役 篠 島 秀 雄

4. 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂二丁目12番14号岡本ビル

電話 東京 (585) 1496 号

氏 名 (7305) 弁理士 中 谷 守 也

5. 添附書類の目録

(1) 明細書 1通 (2) 図面 1通

(3) 委任状 1通

(4) 願書副本 / 通

4. 前記以外の発明者

住所 ^{マチダ スガワ} 東京都町田市小川ノ一ノ2-3氏名 ^{ウエノ ヨウイチロウ} 上 野 陽 一 郎住所 ^{カワサキ タカシ スエナガ} 神奈川県川崎市高津区末長220氏名 ^{タマカワ ヒトシ} 熊 川 仁住所 ^{セダガヤ コマヤ} 東京都世田谷区駒沢5の3の7氏 名 ^{カネ コ フギ オ} 金 古 次 雄